

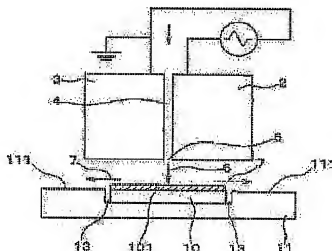
DISCHARGE PLASMA TREATMENT APPARATUS**Publication number:** JP2003129246 (A)**Publication date:** 2003-05-08**Inventor(s):** NAKATAKE SUMIO**Applicant(s):** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**Classification:**

- international: H05H1/24; B01J19/08; C23C16/515; C23C26/00; C23F4/00; H01L21/31; H05H1/24; B01J19/08; C23C16/50; C23C26/00; C23F4/00; H01L21/02; (IPC1-7: C23C16/515; B01J19/08; C23C26/00; C23F4/00; H01L21/31; H05H1/24)

- European:

Application number: JP20010329371 20011026**Priority number(s):** JP20010329371 20011026**Abstract of JP 2003129246 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a discharge plasma treatment apparatus which can conduct a high-speed treatment and a large-area treatment, does not damage a substrate, and can form a thin film with a uniform thickness over the entire surface of a substrate. **SOLUTION:** This treatment apparatus conducts a treatment by applying an electric field to between a pair of counter electrodes of which at least one electrode facing plane is covered with a solid dielectric, introducing a treatment gas into between the counter electrodes, and leading the resultant glow discharge plasma to a substrate held on a substrate holding member arranged outside a plasma generation space, provided that the position of the surface of the substrate is at the same height as the surface of the outer edge of the substrate holding member.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129246

(P2003-129246A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード (参考)
C 2 3 C 16/515		C 2 3 C 16/515	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 4 K 0 3 0
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	D 4 K 0 4 4
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	A 4 K 0 5 7
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	C 5 F 0 4 5
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-329371(P2001-329371)

(22) 出願日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 中武 純夫

東京都八王子市北野町593-8 積水化学
工業株式会社内

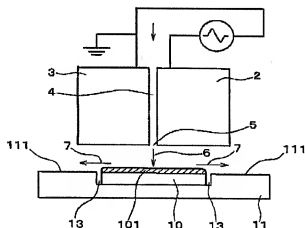
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理装置

(57) 【要約】

【課題】 高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えず、基材上全面に渡って均一な厚さの薄膜を形成させることのできる放電プラズマ処理装置の提供。

【解決手段】 少なくとも一方の電極対向面が固体誘電体で被覆された一対の対向電極間に電界を印加し、前記対向電極間に処理ガスを導入して発生するグロー放電プラズマを、プラズマ発生空間外に配置された基材保持部材上の基材に導いて処理を行う処理装置であって、基材表面と基材保持部材外縁部表面の位置が同じ高さであることを特徴とする放電プラズマ処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方の電極対向面に固体誘電体で被覆された一對の対向電極間に電界を印加し、前記対向電極間に処理ガスを導入して発生するグロー放電プラズマを、プラズマ発生空間外に配置された基材保持部材上の基材に導いて処理を行う処理装置であって、基材表面と基材保持部材外縁部表面の位置が同じ高さであることを特徴とする放電プラズマ処理装置。

【請求項 2】 前記基材保持部材が、搬送テーブルであることを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項 3】 前記基材保持部材が、基材ホルダーであることを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項 4】 電界が、パルス立ち上がり及び/又は立ち下がり時間が $10 \mu s$ 以下、電界強度が $10 \sim 1000 kV/cm$ のパルス電界であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の放電プラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、放電プラズマ処理装置に関し、特に、基材上を均一に処理できる放電プラズマ処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理装置は、真空チャンバ、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられていなかった。このため、特開平 6-2149 号公報、特開平 7-85997 号公報等に記載されているような大気圧近傍の圧力で放電プラズマを発生させる常圧プラズマ処理装置が提案されてきている。

【0003】 しかしながら、常圧プラズマ処理方法においても、固体誘電体等で被覆した平行平板型の電極間に被処理体を設置し、電極間に電圧を印加し、発生したプラズマで被処理体を処理する装置では、被処理体全体を放電空間に置くこととなり、被処理体にダメージを与えることになりやすいという問題があった。

【0004】 このような問題を解決するものとして、被処理体を放電空間外に配置するのではなく、その近傍に配置し、放電空間から被処理体にプラズマを吹き付けるリモート型の装置が提案されている。特開平 11-251304 号公報及び特開平 11-260597 号公報には外側電極を備えた筒状の反応管及び反応管の内部に内側電極を具備し、両電極に冷却手段を設け、反応管内部でグロー放電を発生させ、反応管からプラズマジェットを吹き出して被処理体に吹きつけるプラズマ処理装置

が、特開平 11-335868 号公報には平行平板型の電極を用い、さらに被処理体近傍の排気手段によって、プラズマを被処理体に接触させるプラズマ処理装置が開発されている。

【0005】 しかしながら、これらの装置においては、放電空間から被処理体へプラズマを吹き付けると、プラズマ流によって基材上に形成される成膜の膜厚に不均一性が生じる場合があった。例えば、図 3 のようにリモートソース 8 を用い、処理ガスをリモートソース内の放電空間でプラズマ化してプラズマ吹き出し口 5 から基材 10 の表面に吹き付け、薄膜 101 を形成する方法において、プラズマ流 6 は、基材 10 の表面上を流れ薄膜 101 を形成するが、基材 10 の表面高さや基材保持部材 11 の高さが異なっている場合、基材 10 の縁部においてプラズマ流 7 は急激に基材の外側に流出するため、基材上に形成される薄膜の基材縁部は、その厚さが薄くなり、基材上には不均一な厚さの薄膜が形成されてしまうという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えず、基材上全面に渡って均一な厚さの薄膜を形成させることのできる放電プラズマ処理装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、対向電極間で発生させたグロー放電プラズマを、放電空間外に配置した基材表面と基材保持部材間縁表面の高さを同じくして、接触させることにより、均一で、高速処理が可能で、かつ基材にダメージを与えず、厚さの均一な薄膜等を形成することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】 すなわち、本発明の第 1 の発明は、少なくとも一方の電極対向面に固体誘電体で被覆された一對の対向電極間に電界を印加し、前記対向電極間に処理ガスを導入して発生するグロー放電プラズマを、プラズマ発生空間外に配置された基材保持部材上の基材に導いて処理を行う処理装置であって、基材表面と基材保持部材外縁部表面の位置が同じ高さであることを特徴とする放電プラズマ処理装置である。

【0009】 また、本発明の第 2 の発明は、前記基材保持部材が、搬送テーブルであることを特徴とする第 1 の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0010】 また、本発明の第 3 の発明は、前記基材保持部材が、基材ホルダーであることを特徴とする第 1 の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0011】 また、本発明の第 4 の発明は、電界が、パルス立ち上がり及び/又は立ち下がり時間が $10 \mu s$ 以下、電界強度が $10 \sim 1000 kV/cm$ のパルス電界であることを特徴とする第 1～3 のいずれかの発明に記載

3

載の放電プラズマ処理装置である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、対向する電極の少なくとも一方の対向面を固体誘電体で被覆した一対の対向電極間に電界を印加し、当該電極間に処理ガスを導入して発生するグロー放電プラズマを放電空間外に配置された基材に誘導して接触させて処理する放電プラズマ処理装置において、基材表面位置と基材を保持する基材保持部材外縁部表面の位置の高さが同じになるようにすることにより、基材表面に吹き付けられたプラズマ流の基材表面上の速さを均一にし、基材表面上に形成される薄膜の厚さを均一にすることのできる放電プラズマ処理装置である。以下に詳細に本発明を説明する。

【0013】本発明の装置の一例を図で説明する。図1

は、基材を直接搬送テーブルに設置する本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す模式的装置図である。図1において、電極2と電極3は対向して設けられ、その間に放電空間4が形成され、処理ガスは、矢印方向に放電空間4に導入され、プラズマ化され、プラズマ吹き出し口5より基材保持部材である搬送テーブル11の上に設置された基材10の表面に吹き付けられる。搬送テーブル11の基材10の設置部は、基材10の大きさ及び厚さに対応した凹部からなり、基材10の表面と搬送テーブル11の外縁部表面111の位置は同じ高さになるようにされている。すなわち、基材10の表面と搬送テーブル11の外縁部表面111は同一平面を形成し、好ましくは両表面の段差が0.2mm以下である。さらに、基材10と搬送テーブル11間の隙間13は、0.5mm以下であるのが好ましい。

【0014】図2は、基材を基材ホルダーに載せ、ホル

ダーを搬送テーブルに設置する本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す模式的装置図である。図2において、電極2と電極3は対向して設けられ、その間に放電空間4が形成され、処理ガスは、矢印方向に放電空間4に導入され、プラズマ化され、プラズマ吹き出し口5より基材ホルダー12の上に設置された基材10の表面に吹き付けられる。基材ホルダー12は、基材10の大きさ及び厚さに対応した凹部を有し、搬送テーブル11の基材ホルダー12の設置部は、基材ホルダー12の大きさ及び厚さに対応した凹部からなり、基材10の表面、基材ホルダー12外縁部表面121及び搬送テーブル11の外縁部表面111の位置は同じ高さになるようにされている。すなわち、基材10の表面、基材ホルダー12外縁部表面121及び搬送テーブル11の外縁部表面111は同一平面を形成し、好ましくは各表面の段差が0.2mm以下である。さらに、基材10と基材ホルダー12間の隙間13は0.5mm以下であるのが好ましく、基材ホルダー12と搬送テーブル11間の隙間14は、0.5mm以下であるのが好ましい。

【0015】図1及び図2のように、基材表面と基材ホ

4

ルダー外縁部表面、搬送テーブル外縁部表面を同一平面にすることにより、プラズマ流は基材表面を均一な速さで流れ、基材表面上に均一な厚さの薄膜を形成するようになる。

【0016】また、本発明の装置における搬送テーブル11としては、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。また、搬送テーブルは、XYテーブルまたはXYZテーブルを搬送装置に設け、基材の被処理部分にプラズマガスが吹き出されるようにXYZテーブルまたはXYZテーブルを移動させる制御装置を備えているようにするのが好ましい。

【0017】上記電極の材質としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、プラズマ放電が安定にできれば、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましく、より好ましくは電圧印加電極と接地電極間の間が平行平坦部分を有する形状であり、特に好ましくは、両電極が略平面形状であるのが好ましい。

【0018】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方を被覆する。この際、固体誘電体と被覆される電極は密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0019】上記固体誘電体の厚みは、0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマが発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。

【0020】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルート等のプラスチック、ガラス、二酸化窒素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0021】特に、25℃環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が高くなる。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18、500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10~1000の固体誘電体である。上記比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0022】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1~50mmであることが好ましく、より好ましくは0.1~5mmである。0.1

5

mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、一方、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させるにいく。

【0023】本発明では、上記電極間に、高周波、パルス波、マイクロ波等による電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましく、特に、電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が、10μs以下である電界が好ましい。10μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは50ns～5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0024】上記パルス電界の電界強度は、10～1000kV/cmとなるようにするのが好ましく、より好ましくは20～1000kV/cmである。電界強度が10kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0025】上記パルス電界の周波数は、0.5kHz以上であることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている13.56MHz、試験的に使用されている500MHzといった高周波帯でも構わない。負荷との整合のとり易さや取り扱い性を考慮すると、500kHz以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0026】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、200μs以下であることが好ましい。200μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しとなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0027】本発明の放電プラズマ処理装置は、どのような圧力下でも用いることができるが、大気圧近傍の圧力下でグロー放電プラズマを発生させる常圧放電プラズマ処理に用いるとその効果を十分に発揮できる。常圧放電プラズマ処理においては、低圧下よりも高い電圧を必要とするため、本発明の装置が特に有利である。

【0028】上記大気圧近傍の圧力下とは、1.333×10⁴～1.0、6.64×10⁴Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331×10⁴～1.0、3.97×10⁴Paの範囲が好ましい。

【0029】本発明で処理できる被処理材料としては、

6

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリチトラフルオロエチレン、ポリイミド、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することができる。

10 【0030】本発明で用いる処理ガスとしては、電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0031】上記処理用ガスとして、CF₄、C₂F₆、CClF₃、SF₆等のフッ素含有化合物ガスを用いることによって、撥水性表面を得ることができる。

20 【0032】また、処理用ガスとして、O₂、O₃、水、空気等の酸素系元素含有化合物、N₂、NH₃等の窒素系元素含有化合物、SO₂、SO₃等の硫黄系元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることができる。また、アクリル酸、メタクリル酸等の親水基を有する重合性モノマーを用いて親水性重合膜を堆積することもできる。

30 【0033】さらに、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコラート等の処理用ガスを用いて、SiO₂、TiO₂、SnO₂等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることができ、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダウシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてレジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

40 【0034】経済性及び安全性の観点から、上記処理ガスを以下に挙げるような希釈ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うこともできる。希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは、単気または2種以上を混合して用いてもよい。希釈ガスの混合割合は、用途によって異なるが、例えば、親水重合膜、金属酸化物薄膜を形成する場合は、処理用ガスの割合が0.01～10体積%であることが好ましい。

50 【0035】なお、本発明の装置によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガスを雰囲気の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理装置を用いた方法によれば、

密系での処理が可能となる。

【0036】本発明の脉冲電界を用いた大気圧放電処理装置によると、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより処理に関するパラメータも調整できる。

【0037】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0038】実施例1

図2に示す装置を用い、放電プラズマ処理を行った。電極2及び電極3として、長さ250mm×高さ50mm×厚み20mmのSU8製平行平板電極を用い、各電極には固体誘電体としてアルミナを1mmの厚さに溶射し、2mmの間隔をおいて設置した。基材として、200mmφのシリコンウェーハを用い、基材ホルダーとして、210mmφのアルミニウム製円板を用い、搬送テーブルと、基材ホルダーと、基材表面の高さの段差を0.1mm以内になるようにし、基材と基材ホルダーの間隔を0.1mmとし、基材ホルダーと搬送テーブルの間隔を0.1mmとし、搬送テーブルを50mm/minで移動させた。処理ガスとして、テトラエトキシシラン0.16体積%、酸素16体積%をアルゴンガスにより希釈した混合ガスを用い、電極間にパルス立ち上がり速度5μs、電圧20kVpp、周波数10kHzの脉冲電界を印加した。基材上にはSiO₂薄膜が100nmの厚さで均一に形成され、表面厚さのばらつきは、±3%であった。

【0039】比較例1

図3に示す装置を用いる以外は、実施例1と同様にして放電プラズマ処理を行った。基材上にはSiO₂薄膜が形成され、基材中心部は、厚さのばらつきが±3%の100nmの厚さのSiO₂薄膜であったが、基材の縁先

端から7mmの102部は、厚さが60~100nmに変化し、縁部は中心部より薄くなり、均一な厚さの薄膜は得られなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明の放電プラズマ処理装置は、被処理基材に熱的、電氣的ダメージを与えず、基材を均一に処理することができ、基材上に均一な厚さの薄膜を形成することができる簡便な処理装置であるので、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ半導体製造工程で用いられる種々の方法を始めとして、あらゆるプラズマ処理方法において、インライン化及び高速化を実現するのに有効に用いることができる。これにより、処理時間の短縮化、コスト低下が可能になり、従来では不可能あるいは困難であった様々な用途への展開が可能となる。

【図面の簡単な説明】

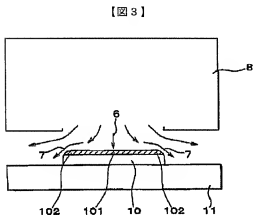
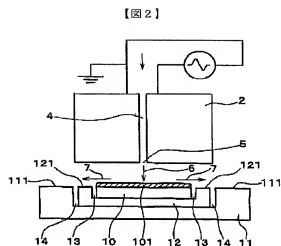
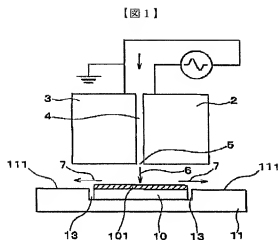
【図1】本発明の放電プラズマ処理装置の例を説明する模式的装置図である。

【図2】本発明の放電プラズマ処理装置の他の例を説明する模式的装置図である。

【図3】従来の方法の放電プラズマ処理装置の例を説明する模式的装置図である。

【符号の説明】

- 1 電源
- 2、3 電極
- 4 放電空間
- 5 ガス吹き出し口
- 6、7 プラズマ流
- 8 リモートソース
- 10 基材
- 11 搬送テーブル
- 12 基材ホルダー
- 13、14 基材、基材ホルダー、搬送テーブル間の隙間
- 101 薄膜
- 102 薄膜縁部
- 111 搬送テーブル外縁部表面
- 121 基材ホルダー外縁部表面



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

110 513 1/24

識別記号

F I

110 513 1/24

テマコード (参考)

F グラム (参考) 4G075 AA24 AA30 BC04 BC06 BC10
CA14 CA16 DA02 DA18 EB44
EC21 FC15
4K030 FA03 GA02 GA12 JA11 KA14
KA47
4K044 AA01 AA06 AA13 AA16 AB02
AB05 BA20 BA21 BB01 BC02
BC14 CA34 CA71
4K057 DA01 DA04 DD01 DD07 DG13
DG15 DM20 DM35 DM36
5F045 AB32 AC09 AC11 AF03 BB02
BB08 BB16 DP03 DQ10 EH04
EH05 EH08 EH12 EH18